

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>6</sup>

H01M 8/10

C25B 11/20

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96199142.9

[43]公开日 1999年1月20日

[11]公开号 CN 1205803A

[22]申请日 96.12.20 [21]申请号 96199142.9

[30]优先权

[32]95.12.22 [33]DE [31]19548421.5

[86]国际申请 PCT/EP96/05792 96.12.20

[87]国际公布 WO97/23919 德 97.7.3

[85]进入国家阶段日期 98.6.19

[71]申请人 德国赫彻斯特研究技术两合公司

地址 联邦德国法兰克福

[72]发明人 H·邦塞尔 J·克劳斯 G·德克斯

G·弗兰克 A·施奈勒 H·威特勒

M·罗姆勒

M·海恩

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事  
务所

代理人 吴亦华

权利要求书 3 页 说明书 12 页 附图页数 5 页

[54]发明名称 连续制造膜电极组成品的方法

[57]摘要

一种制造积层材料的方法,此积层材料中含有至少一个位于中央的离子传导膜,其中其两个相对的面的至少大部分以导电方式与至少一种具催化活性的物质和与至少一种二维、透气的导电接触材料粘合,其中至少两个该构件的粘合以层叠方式进行。此方法特征在于使离子传导膜、具有催化活性的物质和导电接触材料连续粘合。使用运输和进料设备使离子传导膜与至少一种导电接触材料于准确的位置上汇合,以将它们压在一起的方式使得两个构件相互层叠且彼此粘合。根据本发明的方法而制得的积层材料的交流电阻偏差范围是 $\pm 10\%$ 。此积层材料特别适合于用于燃料电池或电解槽中。

(BJ)第 1456 号

是不锈钢、镍和钛)，所用者以其粉末、颗粒、纸片、纤维、毡、非织物、织物、烧结板或其组合为佳，特别优选的是导电性佳的金属或金属氧化物的二维网状物。

此处特别优选的构造视所用的金属或金属氧化物而定，其厚度是 0.01 至 1 毫米，以 0.025 至 0.25 毫米为佳，网宽为 0.001 至 5 毫米，以 0.003 至 0.5 毫米为佳。在碳结构的例子中，厚度以 0.05 至 5 毫米为佳，0.1 至 2 毫米更佳。此处的碳结构每单位面积的重量是 5 至 500 克/平方米，特别是 20 至 150 克/平方米，孔隙度为 10 至 90%，以 50 至 80% 为佳。

本发明的较佳的实施例中，使用石墨化的二维碳纤结构。特别是使用下列接触材料：碳纤纸（如：®SIGRATHERM PE 204、PE 704、PE 715）、碳纤织物（如：®SIGRATEX SPG 8505 和 KDL 8023、KDL 8048）、碳纤绒（如：®SIGRATHERM KFA 5 和 GFA 5）、碳纤非织物（如：®SIGRATEX SPC 7011 和 SPC 7010 或 TGP - H - 120 (Toray) 及复合碳纤结构（如：®SIGRABOND 1001 和 1501 及 3001）。

本发明的其它实施方案中，纤维和纤维的接触点另可覆以碳层，以提高二维碳纤结构的导电性。

生产这样的二维纤维结构的一方案包含使用聚丙烯腈织物和非织物，所用者由特定的直接氧化程序而直接转变成碳化/石墨化物，藉此省去了制造单丝及后续进一步加工而得到二维纤维结构等繁杂的程序（德国专利申请 P 195 17 911.0）。

用于离子传导膜的特别感兴趣的材料通常是那些结构中有一部分呈现固态性质且另一部分呈现液态性质者，因此在尺寸上非常稳定且传导质子的情况良好。适用于此目的的聚合物是那些具有能够解离成离子的基团者。以使用阳离子传导膜为佳。对质子的离子传导性通常优选 0.5 至 200mS/cm，特别是 5 至 50mS/cm。膜厚以 0.1 微米至 10 毫米为佳，特别是 3 微米至 1 毫米。此外，必须要确保聚合物加工得到的膜具气密性。

用于离子传导膜的基础材料可以是均聚物和共聚物或它们的混合物，其可得自与适当液体形成且可加工制成膜的粘稠溶液或分散液。若

有能够催化  $2\text{H}_2/4\text{H}$  和  $\text{O}_2/2\text{O}^{2-}$  氧化还原反应的电化学催化剂。大部分的这些物质是以周期表第 8 副族元素为基础，但也可含有以周期表其他族元素为基础的其他物质。也使用催化甲醇和水在低温下转化成二氧化碳和氢的反应的那些金属或其化合物。特别地，金属、氧化物、合金或这些元素的混合的氧化物可作为催化剂之用。

作为电极之用的透气的导电性结构可通过覆以催化剂而转化成活性形式，此确保电接触。

通常，离子传导膜或导电接触材料或这二者可通过本发明的方法而覆以催化剂。

离子传导膜或接触材料上的催化剂浓度通常是 0.001 至 4.0 毫克/平方公分，催化剂浓度的上限由催化剂价格来决定，下限则视催化活性而定。催化剂的施用及结合是根据已知的方法进行。

因此，举例而言，可以将含有催化剂和阳离子交换聚合物溶液的催化剂悬浮液涂覆于接触材料上。阳离子交换聚合物通常是前述的所有离子传导性聚合物。

优选的情况是，使用周期表第 1、2 和 8 副族的金属或金属合金及 Sn、Re、Ti、W 和 Mo 作为催化活性材料，特别是使用 Pt、Ir、Cu、Ag、Au、Ru、Ni、Zn、Rh、Sn、Re、Ti、W 和 Mo。可用于本发明中的其他的催化剂实例有施用于载体材料上的铂、金、铑、铱和钨催化剂，如：E-TEK 公司制造的<sup>®</sup>XC-72 和<sup>®</sup>XC-72R。

催化剂可藉化学反应而淀积于要涂覆的材料上（DE-A-4,437,492.5）。因此，举例而言，可以用六氯铂酸浸泡膜和/或接触材料并使用还原剂（如：肼或氢）使铂元素淀积（JP 80/38,934）。铂可来自水溶液并以含有（ $\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2$ ）为佳（US-A-5,284,571）。

使催化剂粘合于欲涂覆的材料上的其他方法的例子有喷镀法、CVD 法（化学蒸镀）、冷等离子淀积法、物理蒸汽淀积法（PVD）、电子束蒸发法和电化学淀积法。此外，稀有金属的活化可通过在作过氧化修饰处理的碳黑上进行离子交换及后续的还原反应来实施。

已经证实以已经含有催化剂（如：金属铂）的催化剂悬浮液涂覆二维纤维结构特别适用于本发明的方法中。在催化剂组份均匀分布及电极

结构与阳离子交换膜粘合方面更能提供显著的优点。

举例而言，与热轧辊并用的刮刀配置（图 1）或用于连续预浸制造的已知的施用设备适用于涂覆具有活性的催化剂悬浮液。

然后，可将藉此而浸渍的纤维结构（所谓的气体扩散电极）缠绕或直接以带材形式送至生产膜/电极组成品（MEA）的连续程序中。

离子传导材料的表面性质和催化剂悬浮液的固着都会受到先前浸渍液的影响。二维纤维结构的开口孔隙体积、于相界面上的粘合及催化剂悬浮液粘合时的粘合力可通过选择适当的粘合促进剂和粘合剂及填料（图 1 和图 2）而加以调整。在此步骤中，宜使用后续有可控制的干燥区段的真空带状过滤器设置。

之后可以调整所涂覆的催化剂悬浮液的稠度/干燥程度，以便以最适合的方式进行后续的层叠处理。

如果气体扩散电极必须先经过缠绕再作进一步的加工处理，则可以通过选择适当的隔离纸（与之一一起缠绕）来避免电极本身粘结。

然后，使导电接触材料与离子传导膜在准确的位置上连续相汇，然后使离子传导膜于轧辊设置上使至少一面与接触材料层叠并粘合。

在本发明的变化中，如果层叠于离子传导膜的两个面上，不同膜面的接触材料中所带有的催化剂可以不同。除了离子传导膜之外，也可以使用由不同的材料所组成的两种接触材料作为起始材料。

另一实施例中，导电接触材料先在每种情况下以一面与离子传导膜连续涂覆并叠层，然后，两个涂覆的半组件（半膜/电极组成品），在离子表面润湿或溶解初期，合在一起并加压使其层叠而得到膜/电极组成品。在此变化中，可以使用由相同的材料（即，相同的导电接触材料）制成的构件及由相同的聚合物构成的离子传导膜构成的半膜/电极组成品，或者，也可以使用构件不相同（即，不同的离子传导膜和/或不同的接触材料和/或不同的催化剂）的半膜/电极组成品。

为了要改善膜和接触材料之间的粘合性，情况适当时，此膜在层叠之前可以至少经过部分增塑处理，所用的方式是溶胀于非溶剂（如：水、丙酮、甲醇或其他的脂族醇）中，或者，溶胀于溶剂（以基本上极性非质子溶剂（如：N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲亚砜(DMSO)、二甲基甲